

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/087031 A1(51) 国際特許分類:
69/708, C08L 67/00, C08K 5/10

C07C 69/34, (81)

指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号:

PCT/JP03/04202

(22) 国際出願日:

2003 年 4 月 2 日 (02.04.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-100337 2002 年 4 月 2 日 (02.04.2002) JP

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大八化学工業株式会社 (DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区 平野町 1 丁目 8 番 1 3 号 Osaka (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤田 裕規 (FUJITA, Yasunori) [JP/JP]; 〒619-0237 京都府 相楽郡 精華町 光台 7 丁目 2 4-2 4 Kyoto (JP). 澤 治 (SAWA, Osamu) [JP/JP]; 〒565-0824 大阪府 吹田市 山田西 2-9 Osaka (JP).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).

(54) Title: ESTER COMPOUND, PLASTICIZER FOR BIODEGRADABLE ALIPHATIC POLYESTER RESIN, AND BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: エステル化合物、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用可塑剤及び生分解性樹脂組成物

(57) Abstract: An ester compound represented by the following general formula (1). $R^1OOC-(CH_2)_n-COOR^2$ (1) In the formula, R^1 and R^2 are different from each other and each is a group represented by the following general formula (2): $-(R^3O)_mR^4$ (2) wherein R^3 represents C_{1-6} alkylene; R^4 represents C_{1-10} linear or branched alkyl, C_{6-12} aryl, C_{7-15} arylalkyl, or C_{7-15} alkylaryl; m is an integer of 0 to 8; and n is an integer of 0 to 6. This compound is suitable for use as a plasticizer for biodegradable aliphatic polyester resins.

[続葉有]

WO 03/087031 A1



(57) 要約:

下記の一般式 (1) で表されるエステル化合物。



(式中、 R^1 及び R^2 は、互いに異なって、それぞれ下記の一般式 (2) で表される)



(式中、 R^3 は C1~6 のアルキレン基を示し、 R^4 は C1~10 の直鎖または分岐状のアルキル基、C6~12 のアリール基、C7~15 のアリールアルキル基または C7~15 のアルキルアリール基を示し、 m は 0~8 の整数を示し、 n は 0~6 の整数を示す)

この化合物は、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用可塑剤として適する。

明 細 書

エステル化合物、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用可塑剤
及び生分解性樹脂組成物

5

技術分野

本発明は、フィルム、シートのような柔軟性が必要とされる成形品等を使用される生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用の可塑剤として用いられるエステル化合物、及び、このエステル化合物からなる生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用の可塑剤に関する。また本発明は、この可塑剤を配合した生分解性樹脂組成物、詳しくは、耐水性に優れるとともに可塑剤が成形品の表面へ移行（ブリードアウト）し難い生分解性樹脂組成物に関する。

10

背景技術

15 生分解性又は自然環境下で分解するポリマーが、環境保護の見地から注目されている。このため、ポリ乳酸、乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマー、脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸から誘導されるポリエステル等の研究が活発に行われている。

特にポリ乳酸は、農産物を原料として製造されるために資源の枯渇の問題がない点で望ましい材料である。近年、原料のL-乳酸が発酵法により大量かつ安価に製造されるようになってきた。しかし、ポリ乳酸は、結晶性が高く分子構造が剛直であるために、硬くて脆く、柔軟性に乏しいという難点がある。そのため、そのままでは、フィルムや包装材等の柔軟性が必要とされる用途には適さない。

20

ポリ乳酸を軟質化するための方法としては、可塑剤の添加、軟質ポリマーのブレンドまたはコポリマー化等の方法が考えられる。しかし、軟質ポリマーをブレンドする場合には、生分解性の観点よりポリブチレンサクシネート等の生分解性樹脂のブレンドに限られる。そのため、十分な柔軟性を付与するためには多量に添加する必要がある、その結果、ポリ乳酸の特徴を損なう恐れがある。コポリマー化の場合には、結晶性およびガラス転移点の低下に伴い、融点、耐熱性等の物

25

性が変化する。

一方、可塑剤を添加する場合には、可塑剤が表面に浸み出して(ブリード)表面を汚したり、成形品の透明性が損なわれる場合が多い。このため、下記のように様々な可塑剤が提案されている。

- 5 例えば、特開平4-335060号公報には、ポリ乳酸に可塑剤を添加した組成物が開示されており、可塑剤として、アジピン酸ジイソプロピル、セバチン酸ジオクチルが効果の良好なものとして記載されている。しかし、その可塑効果は小さく、一般フィルム用途に使用するには柔軟性が低い。この公報には、さらに、
- 10 フタル酸系可塑剤としてフタル酸ジエチルが記載されている。しかしながら、フタル酸ジエチルは、その可塑効果が小さく、ブリードアウトが発生しやすく、揮発しやすい。

- また、特開平11-35808号公報及び特開平-181262号公報には、ポリ乳酸を主成分とする乳酸系ポリマーに、エーテルエステル系可塑剤を使用することが開示されている。しかしながら、このエーテルエステル系可塑剤は、可
- 15 塑剤自身の耐水性が不十分であり、フィルム等の成形品にした場合に、引張強度が弱い等の難点がある。

- また、特開2000-136300号公報には、可塑剤としてポリプロピレングリコールジベンゾエートを含む乳酸系ポリマーが開示されている。しかしながら、この可塑剤は樹脂に対する相溶性が悪く、そのために可塑化効果が小さく、
- 20 一般フィルム用途には使用し難い。

- また、特開2000-198908号公報には、可塑剤としてアセチルトリブチルサイトレート、ジオクチルフタレート又はジイソデシルアジペート等を単独でポリ乳酸に使用することが開示されている。しかしながら、これらの可塑剤はブリードアウトし易く、可塑化効果も悪い。

- 25 一方、特開2001-294736号公報には、脂肪族ポリエステル樹脂としてポリ乳酸に可塑剤としてビス(ブチルジグリコール)アジペート等を単独で使用するが開示されている。しかしながら、これらの可塑剤はブリードアウトし易く、耐水性及び可塑化効果も悪い。

このように、生分解性樹脂の可塑剤として、満足できるものは開発されてい

いのが現状である。そこで、複数の可塑剤を併用することにより欠点を補い合うことも考えられるが、製造工程が複雑になり、また基材樹脂に対する各可塑剤の相溶性の違いにより、各可塑剤を均一に混合することが困難な場合がある。

5

発明の開示

本発明の第1の目的は、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用の可塑剤として望まれる特性を自由に設計できるエステル化合物、このようなエステル化合物からなる生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用の可塑剤、このようなエステル化合物を可塑剤として含有する生分解性樹脂組成物を提供することである。

10

本発明の第2の目的は、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用の可塑剤として使用する場合に、耐水性に優れるとともに可塑剤がブリードアウトし難い生分解性樹脂組成物を与えるエステル化合物、このようなエステル化合物からなる生分解性樹脂用の可塑剤、及び、耐水性に優れるとともに可塑剤がブリードアウトし難い生分解性樹脂組成物を提供することである。

15

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、脂肪族ポリエステル樹脂に、可塑剤として、脂肪族多塩基酸と2種以上のアルコール又はエーテルアルコールとのエステル（以下、「混合基エステル」という）を使用することにより、脂肪族多塩基酸と1種のアルコール又はエーテルアルコールとのエステル（以下、「単一基エステル」という）を単独使用または混合使用するだけでは得られなかった特性、特に耐水性及び耐ブリード性が見出され、本発明を完成するに至った。

20

本発明は上記知見に基づき完成されたものであり、以下のエステル化合物などを提供する。

1. 下記の一般式(1)で表されるエステル化合物。

25

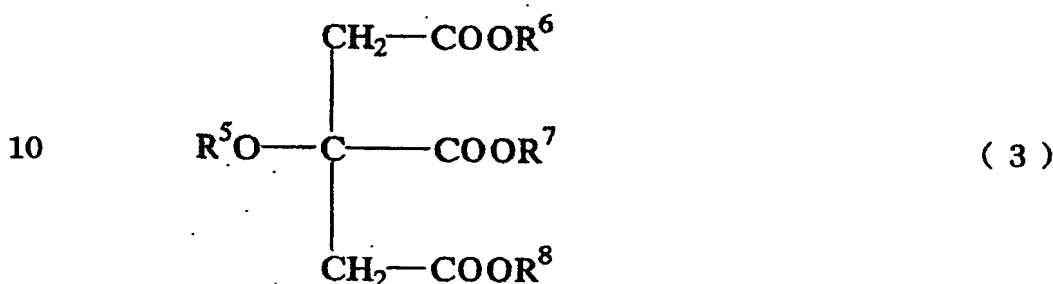


(式中、 R^1 及び R^2 は、互いに異なって、それぞれ下記の一般式(2)で表される)



(式中、 R^3 はC1～6のアルキレン基を示し、 R^4 はC1～10の直鎖または分岐状のアルキル基、C6～12のアリール基、C7～15のアリールアルキル基またはC7～15のアルキルアリール基を示し、 m は0～8の整数を示し、 n は0～6の整数を示す)

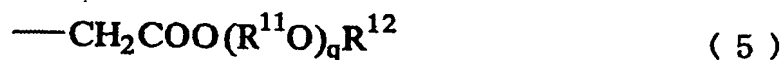
2. 下記の一般式(3)で表されるエステル化合物。



(式中、 R^5 はH、C1～5の脂肪族アシル基またはC6～12の芳香族アシル基を示し、 R^6 、 R^7 、 R^8 は全てが同一ではなく、それぞれ下記の一般式(4)または一般式(5)で表わされる)



(式中、 R^9 はC1～6のアルキレン基を示し、 R^{10} はC1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、C6～12のアリール基、C7～15のアリールアルキル基またはC7～15のアルキルアリール基を示し、 p は0～6の整数を示す)



(式中、 R^{11} はC1～6のアルキレン基を示し、 R^{12} はC1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、C6～12のアリール基、C7～15のアリールアルキル基またはC7～15のアルキルアリール基を示し、 q は0～6の整数を示す)

3. 脂肪族多塩基酸と2種以上のアルコールまたはエーテルアルコールとのエステルからなる生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用可塑剤。

4. エステルが下記の一般式(1)で表される化合物である項3に記載の生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用可塑剤。

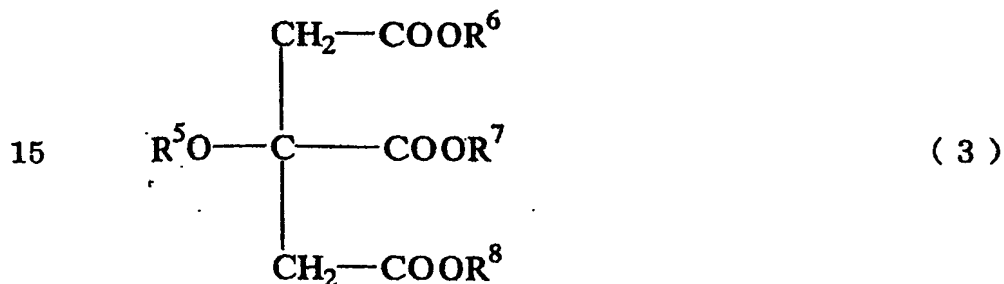


(式中、 R^1 及び R^2 は、互いに異なって、それぞれ下記的一般式 (2) で表される)



(式中、 R^3 は C1~6 のアルキレン基を示し、 R^4 は C1~10 の直鎖または分岐状のアルキル基、C6~12 のアリール基、C7~15 のアリールアルキル基または C7~15 のアルキルアリール基を示し、 m は 0~8 の整数を示し、 n は 0~6 の整数を示す)

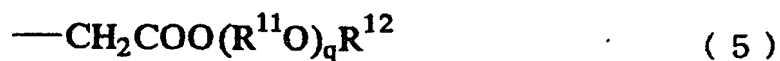
5. エステルが下記的一般式 (3) で表される化合物である項 3 に記載の生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用可塑剤。



(式中、 R^5 は H、C1~5 の脂肪族アシル基または C6~12 の芳香族アシル基を示し、 R^6 、 R^7 、 R^8 は全てが同一ではなく、それぞれ下記的一般式 (4) または一般式 (5) で表わされる)



(式中、 R^9 は C1~6 のアルキレン基を示し、 R^{10} は C1~10 の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、C6~12 のアリール基、C7~15 のアリールアルキル基または C7~15 のアルキルアリール基を示し、 p は 0~6 の整数を示す)



(式中、 R^{11} は C1~6 のアルキレン基を示し、 R^{12} は C1~10 の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、C6~12 のアリール基、C7~15 のアリールアルキル基または C

7～15 のアルキルアリール基を示し、q は 0～6 の整数を示す)

6. 項 1 に記載の化合物の生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用可塑剤としての使用。

5 7. 項 2 に記載の化合物の生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用可塑剤としての使用。

8. (i) 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂と、(ii) 脂肪族多塩基酸と 2 種以上のアルコールまたはエーテルアルコールとのエステルからなる可塑剤とを含む生分解性樹脂組成物。

10 9. 可塑剤が下記的一般式 (1) で表される化合物である項 8 に記載の生分解性樹脂組成物。



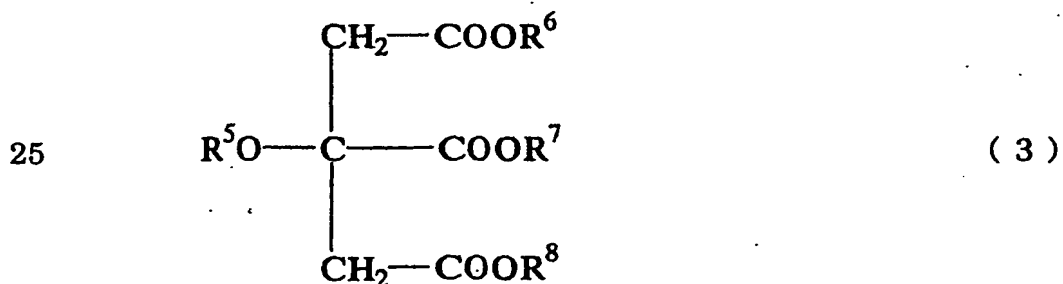
(式中、 R^1 及び R^2 は、互いに異なって、それぞれ下記的一般式 (2) で表される)



(式中、 R^3 は C1～6 のアルキレン基を示し、 R^4 は C1～10 の直鎖または分岐状のアルキル基、C6～12 のアリール基、C7～15 のアリールアルキル基または C7～15 のアルキルアリール基を示し、m は 0～8 の整数を示し、n は 0～6 の整数を示す)

20

10. 可塑剤が下記的一般式 (3) で表される化合物である項 8 に記載の生分解性樹脂組成物。

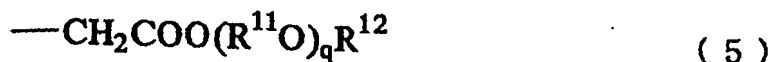


(式中、 R^5 は H、C1～5 の脂肪族アシル基または C6～12 の芳香族アシル基を示し、 R^6 、 R^7 、 R^8 は全てが同一ではなく、それぞれ下記的一般式 (4) または一

般式 (5) で表わされる)



(式中、 R^9 はC1~6のアルキレン基を示し、 R^{10} はC1~10の直鎖もしくは分岐
5 状のアルキル基、C6~12のアリール基、C7~15のアリールアルキル基またはC
7~15のアルキルアリール基を示し、 p は0~6の整数を示す)



(式中、 R^{11} はC1~6のアルキレン基を示し、 R^{12} はC1~10の直鎖もしくは分岐
10 状のアルキル基、C6~12のアリール基、C7~15のアリールアルキル基またはC
7~15のアルキルアリール基を示し、 q は0~6の整数を示す)

1 1. 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂が、ヒドロキシカルボン酸の縮合によ
り得られる樹脂及び脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの縮合により得られ
る樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂である項8、9または10
15 に記載の生分解性樹脂組成物。

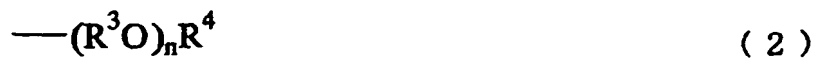
1 2. 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸である項11に記載の樹脂
組成物。

1 3. 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂が、ポリブチレンサクシネート、ポリ
ブチレンサクシネートアジペート又はこれらの混合物である項11に記載の樹脂
20 組成物。

1 4. 下記的一般式(1)で表されるエステル化合物を生分解性脂肪族ポリエ
ステル樹脂に添加する生分解性脂肪族ポリエステル樹脂の可塑化方法。



25 (式中、 R^1 及び R^2 は、互いに異なって、それぞれ下記的一般式(2)で表され
る)



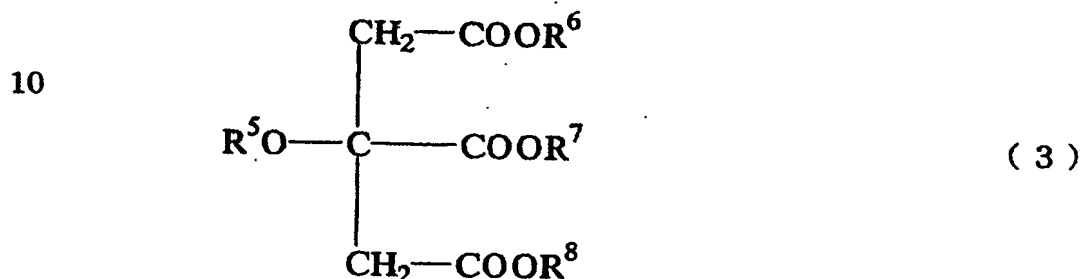
(式中、 R^3 はC1~6のアルキレン基を示し、 R^4 はC1~10の直鎖または分岐状

のアルキル基、C6～12のアリール基、C7～15のアリールアルキル基またはC7～15のアルキルアリール基を示し、mは0～8の整数を示し、nは0～6の整数を示す)

15. 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸である項14に記載の方法。

5 16. 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂が、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート又はこれらの混合物である項14に記載の方法。

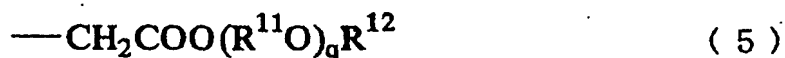
17. 下記的一般式(3)で表されるエステル化合物を生分解性脂肪族ポリエステル樹脂に添加する生分解性脂肪族ポリエステル樹脂の可塑化方法。



15 (式中、R⁵はH、C1～5の脂肪族アシル基またはC6～12の芳香族アシル基を示し、R⁶、R⁷、R⁸は全てが同一ではなく、それぞれ下記的一般式(4)または一般式(5)で表わされる)



20 (式中、R⁹はC1～6のアルキレン基を示し、R¹⁰はC1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、C6～12のアリール基、C7～15のアリールアルキル基またはC7～15のアルキルアリール基を示し、pは0～6の整数を示す)



25 (式中、R¹¹はC1～6のアルキレン基を示し、R¹²はC1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、C6～12のアリール基、C7～15のアリールアルキル基またはC7～15のアルキルアリール基を示し、qは0～6の整数を示す)

18. 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸である項17に記載の方法。

19. 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂が、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート又はこれらの混合物である項17に記載の方法。

本発明によると、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用の可塑剤として望まれる特性を自由に設計できるエステル化合物、このようなエステルからなる生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用の可塑剤、このようなエステルを可塑剤として含有する生分解性樹脂組成物が提供される。

5 また本発明によると、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用の可塑剤として使用する場合に、耐水性に優れるとともに可塑剤がブリードアウトし難い生分解性樹脂組成物を与えるエステル化合物、このようなエステルからなる生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用の可塑剤、及び、耐水性に優れるとともに可塑剤がブリードアウトし難い生分解性樹脂組成物が提供される。

10 さらにいえば、本発明のエステル化合物は、脂肪族多塩基酸と2種以上のアルコール又はエーテルアルコールとのエステルであるために、アルコールまたはエーテルアルコールの種類を選択して組み合わせることにより、可塑剤として所望の特性を有するエステル化合物を自由に設計できる。

15 これにより、従来の単一種類のアルコールまたはエーテルアルコールを使用することにより得られる単一基エステル化合物を混合使用する場合に比べて、個々の単一基エステル化合物の特徴を併せ持ち、さらに混合使用しただけでは得られない効果も奏するようになる。すなわち単一基エステル化合物の混合使用と同等またはそれ以上の効果が得られる。

20 具体的には、本発明のエステル化合物によると、特に、従来の単一のエステル化合物では達成できなかったブリード性及び耐水性の双方を達成できる可塑剤とすることができる。また、引張弾性率・伸び率が著しく改善され、すなわち可塑化効果が著しく向上する。これにより、少量添加するだけで、比較的硬質なポリ乳酸等の生分解性脂肪族ポリエステル樹脂に柔軟性を付与することができる。

25 さらに具体的には、二塩基酸エステル（B 1）又はクエン酸エステル（B 2）において、例えば、耐水性を向上させるために芳香族エステル基の導入が考えられる。例えばベンジルアルコールおよびジエチレングリコールモノメチルエーテルをアジピン酸と反応させることにより、ベンジルメチルジグリコールアジペートが得られる。これは、ジベンジルアジペート、ビス（メチルジグリコール）アジペートの単独使用に比べて、引張弾性率・伸び率・耐水性等が著しく改善され

る。

また、2種以上の可塑剤を混合使用する場合には、作業が繁雑になり、また生分解性脂肪族ポリエステル樹脂とのブレンドの際に、個々の可塑剤と樹脂との相溶性等の違いより均一に混合できずに、それにより樹脂組成物の物性等に悪影響
5 が出る可能性がある。それに対して、本発明の混合基エステルを使用する場合には、可塑剤として一成分を添加するだけで済むため、作業が簡単であり、また生分解性脂肪族ポリエステル樹脂とのブレンドの際にも均一に混ざり、その結果得られた樹脂も異方性がないという利点がある。

さらに、本発明のエステル化合物は、ポリ乳酸等の透明な基材樹脂に添加する
10 場合に、その透明性を維持できる。

これらの結果、本発明のエステル化合物を生分解性脂肪族ポリエステル樹脂に可塑剤として添加することにより、柔軟性、耐水性に優れ、かつ、可塑剤のブリードアウトの無い生分解性樹脂組成物が得られる。また、透明な樹脂基材を使用する場合には透明な生分解性樹脂組成物が得られる。これにより本発明のエステル化合物を可塑剤として用いた生分解性樹脂組成物は、フィルム、シート、包装
15 材、成形品等の材料として好適に使用できる。

発明の詳細な記述

以下、本発明を詳細に説明する。

20 (I) エステル化合物

基本的構成

本発明のエステル化合物は、脂肪族多塩基酸と2種以上のアルコールまたはエーテルアルコールとのエステルである。

単一基エステルについて説明すると、多塩基酸に単一のアルコールまたはエー
25 テルアルコールを反応させることによって、単一種類のエステル基を有する多塩基酸エステルが得られる。例えば、1モルのアジピン酸と2モルのメタノールを反応させることによりジメチルアジペートが得られる。一方、多塩基酸にアルコールまたはエーテルアルコールを反応させる際に、少なくとも1つは異なるアルコールまたはエーテルアルコールを用いることにより、同一分子中に異なるエス

テル基を有する多塩基酸エステルが得られる。本発明では、このようなエステルを混合基エステルと言う。例えば、1モルのアジピン酸と1モルのメタノールおよび1モルのブタノールとから、混合基エステルであるメチルブチルアジペートが得られる。

- 5 本発明のエステル化合物において、脂肪族多塩基酸としては、それには限定されないが、通常2価又は3価の直鎖状又は分岐鎖状の飽和脂肪族多塩基酸を採用できる。また、炭素数は、通常2～20程度、特に4～10程度、さらに特に4～6程度のものを使用できる。

- 10 アルコールとしては、それには限定されないが、通常直鎖または分岐状の飽和脂肪族アルコール又は芳香族のアルコールを採用できる。また、炭素数は、通常1～20程度、特に4～10程度、さらに特に4～8程度のものを使用できる。

- 15 エーテルアルコールとしては、それには限定されないが、前記アルコールのエチレンオキサイド付加物、プロピレン付加物、ブチレン付加物等であって、炭素数が、通常3～20程度、特に3～10程度、さらに特に5～8程度のものを使用できる。

本発明のエステル化合物としては、代表的には、以下の一般式(1)で表される二塩基酸エステル化合物(B1)及び以下の一般式(3)で表されるクエン酸エステル化合物(B2)が挙げられる。

二塩基酸エステル化合物 (B1)

- 20 混合基エステルのうち、二塩基酸エステル(B1)は、下記の一般式(1)で表される化合物である。



- 25 (式中、 R^1 および R^2 は、互いに異なって、それぞれ下記の一般式(2)で表される)



(式中、 R^3 はC1～6のアルキレン基を示し、 R^4 はC1～10の直鎖または分岐状のアルキル基、C6～12のアリール基、C7～15のアリールアルキル基またはC7

～15 のアルキルアリール基を示し、mは0～8の整数を示し、nは0～6の整数を示す)

- 二塩基酸エステル (B 1) の原料となる二塩基酸の具体例としては、例えば
酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、
5 アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。これらの中ではコハク酸またはアジ
ピン酸が好ましい。

- 一方、二塩基酸エステル (B 1) の原料となるアルコールの具体例としては、
例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブ
タノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1, 1-ジメチル
10 -1-エタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、
フェノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等が挙げられる。これ
らの中では、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、ペ
ンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ベンジルアル
15 アルコール、フェネチルアルコールがより好ましい。

- また、二塩基酸エステル (B 1) の原料となるエーテルアルコールとしては、
上記アルコールのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物等が
挙げられる。具体例としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、
エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエー
20 ル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジ
ルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール
モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレン
グリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、
トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチ
25 ルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリ
コールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノベンジルエーテルのよ
うなエチレンオキサイド付加物；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プ
ロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエー
テル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノ

ベンジルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノベンジルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノフェニルエーテル、トリプロピレングリコールモノベンジルエーテルのようなプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

5 これらの中では、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が好ましく、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルがより好ましい。

15 上記二塩基酸とアルコールまたはエーテルアルコールとの反応によって得られる具体的な化合物としては、例えばメチルジグリコールエチルジグリコールアジペート、メチルジグリコールブチルジグリコールアジペート、エチルジグリコールブチルジグリコールアジペート、ベンジルメチルジグリコールアジペート、ベンジルエチルジグリコールアジペート、ベンジルブチルジグリコールアジペート、メチルジグリコールエチルジグリコールサクシネート、メチルジグリコールブチルジグリコールサクシネート、エチルジグリコールブチルジグリコールサクシネート、ベンジルメチルジグリコールサクシネート、ベンジルエチルジグリコールサクシネート、ベンジルブチルジグリコールサクシネートのようなジグリコール系エステル；

25 メチルジプロピレングリコールエチルジプロピレングリコールアジペート、メチルジプロピレングリコールブチルジプロピレングリコールアジペート、エチルジプロピレングリコールブチルジプロピレングリコールアジペート、ベンジルメチルジプロピレングリコールアジペート、ベンジルエチルジプロピレングリコールアジペート、ベンジルブチルジプロピレングリコールアジペート、メチルジプロピレングリコールエチルジプロピレングリコールサクシネート、メチルジプロ

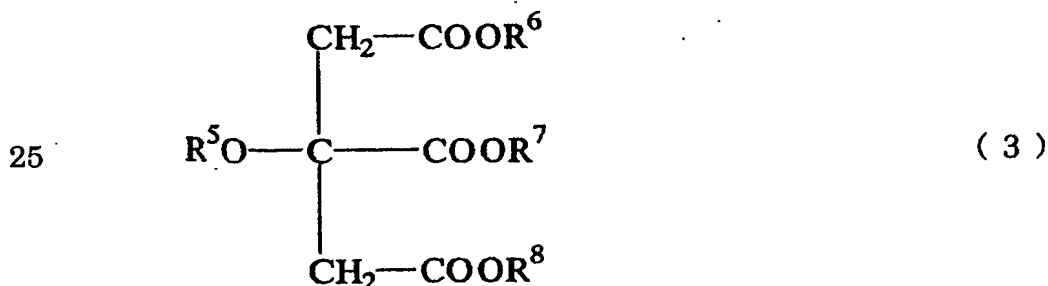
ピレングリコールブチルジプロピレングリコールサクシネート、エチルジプロピレングリコールブチルジプロピレングリコールサクシネート、ベンジルメチルジプロピレングリコールサクシネート、ベンジリエチルジプロピレングリコールサクシネート、ベンジルブチルジプロピレングリコールサクシネートのようなジプロピレングリコール系エステル等が挙げられる。

これらの中では、ジグリコール系エステルが好ましく、メチルジグリコールエチルジグリコールアジペート、メチルジグリコールブチルジグリコールアジペート、エチルジグリコールブチルジグリコールアジペート、ベンジルメチルジグリコールアジペート、ベンジリエチルジグリコールアジペート、ベンジルブチルジグリコールアジペート、メチルジグリコールエチルジグリコールサクシネート、メチルジグリコールブチルジグリコールサクシネート、エチルジグリコールブチルジグリコールサクシネート、ベンジルメチルジグリコールサクシネート、ベンジリエチルジグリコールサクシネート、ベンジルブチルジグリコールサクシネートがより好ましい。

メチルジグリコールブチルジグリコールアジペート、ベンジルメチルジグリコールアジペート、ベンジルブチルジグリコールアジペート、メチルジグリコールブチルジグリコールサクシネート、ベンジルメチルジグリコールサクシネート、ベンジルブチルジグリコールサクシネートが更により好ましく、メチルジグリコールブチルジグリコールアジペート、ベンジルメチルジグリコールアジペート、ベンジルブチルジグリコールアジペートが最も好ましい。

クエン酸エステル (B 2)

クエン酸エステル (B 2) は下記の一般式 (3) で示される化合物である。

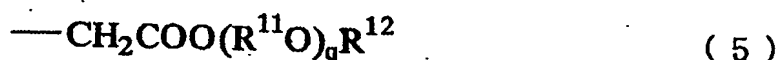


(式中、 R^5 はH、C1～5の脂肪族アシル基またはC6～12の芳香族アシル基を示し、 R^6 、 R^7 、 R^8 は全てが同一ではなく、それぞれ下記の一般式(4)または一

般式 (5) で表わされる)



- (式中、 R^9 はC1~6のアルキレン基を示し、 R^{10} はC1~10の直鎖もしくは分岐
5 状のアルキル基、C6~12のアリール基、C7~15のアリールアルキル基またはC
7~15のアルキルアリール基を示し、 p は0~6の整数を示す)



- (式中、 R^{11} はC1~6のアルキレン基を示し、 R^{12} はC1~10の直鎖もしくは分岐
10 状のアルキル基、C6~12のアリール基、C7~15のアリールアルキル基またはC
7~15のアルキルアリール基を示し、 q は0~6の整数を示す)

- 上述したように、 R^5 は水素原子、炭素数1から5の脂肪族アシル基または炭素
数6から12の芳香族アシル基であるが、特に炭素数2~4の脂肪族アシル基ま
たは炭素数7~10の芳香族アシル基が好ましく、アセチル基又はベンゾイル基
15 がより好ましい。

R^9 及び R^{11} は炭素数1~6のアルキレン基であるが、特にエチレン基、プロピ
レン基、ブチレン基等が好ましく、エチレン基がより好ましい。

- R^{10} 及び R^{12} は炭素数1~10の直鎖または分岐状のアルキル基、炭素数6~1
2のアリール基、炭素数7~15のアリールアルキル基または炭素数7~15の
20 アルキルアリール基であるが、特に炭素数2~8の直鎖または分岐状のアルキル
基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~10のアリールアルキル基または
炭素数7~10のアルキルアリール基であることが好ましい。 R^{10} 及び R^{12} の具体
例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシ
ル基、ヘプチル基、オクチル基またはベンジル基等が挙げられ、中でもエチル基、
25 プロピル基、ブチル基等が好ましく、エチル基、ブチル基がより好ましい。 p 及
び q は0から6の整数であり、好ましくは0~4である。

クエン酸エステル化合物 (B2) の具体的な化合物としては、例えばメトキシ
カルボニルメチルジメチルサイトレート、メトキシカルボニルメチルジエチルサ
イトレート、メトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート、エトキシカルボ

ニルメチルジメチルサイトレート、エトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート、エトキシカルボニルメチルジオクチルサイトレート、ブトキシカルボニルメチルジメチルサイトレート、ブトキシカルボニルメチルジエチルサイトレート、ブトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート、ジメトキシカルボニルメチルモノメチルサイトレート、ジメトキシカルボニルメチルモノエチルサイトレート、ジメトキシカルボニルメチルモノブチルサイトレート、ジエトキシカルボニルメチルモノメチルサイトレート、ジエトキシカルボニルメチルモノブチルサイトレート、ジエトキシカルボニルメチルモノオクチルサイトレート、ジブトキシカルボニルメチルモノメチルサイトレート、ジブトキシカルボニルメチルモノエチルサイトレート、ジブトキシカルボニルメチルモノブチルサイトレート及び、これらの化合物の前記一般式(3)における R^5 の部分がアセチル化された化合物等が挙げられる。

これらの中でも、メトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート、エトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート、ブトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート、ジメトキシカルボニルメチルモノブチルサイトレート、ジエトキシカルボニルメチルモノブチルサイトレート、ジブトキシカルボニルメチルモノブチルサイトレート等が好ましく、メトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート、エトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート、ブトキシカルボニルメチルジブチルサイトレートがより好ましく、エトキシカルボニルメチルジブチルサイトレートが最も好ましい。

数平均分子量

混合基エステルの数平均分子量は、特に限定されないが、一般に分子量が小さいほど可塑効果が大い反面、安定性が低く、成型品表面へのブリードアウトによるブロッキングおよび汚れ発生の可能性が大きくなる。そのため、混合基エステルの数平均分子量は200～1500の程度が好ましく、300～1000程度がより好ましい。

用途

本発明の混合基エステルは、生分解性を有し、さらに脂肪族ポリエステル樹脂との相溶性が良好であることから、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用可塑剤と

して好適に使用できる。

(I I) 生分解性樹脂組成物

基本的構成

- 5 本発明の生分解性樹脂組成物は、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂 (A) と、脂肪族多塩基酸と 2 種以上のアルコール又はエーテルアルコールとのエステル (本発明の混合基エステル) からなる可塑剤 (B) とを含む樹脂組成物である。

生分解性脂肪族ポリエステル樹脂 (A)

- 10 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂 (A) としては、ヒドロキシカルボン酸の脱水重縮合により得られるポリマー (A 1)、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを主成分として合成される脂肪族ポリエステル (A 2)、ヒドロキシカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールのターポリマー (A 3) が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとから合成される脂肪族・芳香族ポリエステル (A 4) についても本発明では脂肪族ポリエステル樹脂に含める。
- 15 本発明において、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂としては、上記の (A 1) ~ (A 4) に含まれる任意の樹脂を混合して使用できる。特に、ポリマー (A 1)、ポリマー (A 2) 又はこの両者の混合物が好ましく、ポリマー (A 1) がより好ましい。

<ヒドロキシカルボン酸のポリマー (A 1)>

- 20 ポリマー (A 1) の原料であるヒドロキシカルボン酸としては、例えばグリコール酸、乳酸、 β -ヒドロキシプロピオン酸、 β -ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシピバリン酸等が挙げられる。これらに光学異性体が存在する場合は、D 体、L 体、またはラセミ体のいずれも使用できる。これらを脱水重縮合させることにより高分子量物が得られる。
- 25 また、本発明において、ポリマー (A 1) には、ヒドロキシカルボン酸誘導体であるエステルに対してエステル交換を行うことにより得られるポリマーや、ヒドロキシカルボン酸誘導体である環状エステル (ラクトン) の開環重合により得られるポリマー (ポリラクトン) も含まれる。ポリラクトンの具体例としては、ダイセル化学工業株式会社製の商品名「セルグリーン」、ユニオンカーバイド社製

「トーンポリマー」、ソルベイ社製「カパ」等が挙げられる。

ポリマー (A1) としては、ポリヒドロキシプロピオン酸、ポリヒドロキシ酪酸、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン等が好ましく、ポリ乳酸、ポリカプロラクトンがより好ましい。

5 <<ポリ乳酸>>

ポリ乳酸について詳しく説明すると、ポリ乳酸の原料としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸またはそれらの混合物、及び乳酸の環状2量体であるラクタイドを挙げることができる。乳酸は、砂糖、スターチ等の再生可能な資源を発酵することにより得られる点で、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂の中でも有用な原料である。

10

本発明において使用されるポリ乳酸の製造方法は、特に限定されず、乳酸を直接脱水縮合させる方法、及び、乳酸から環状二量体であるラクタイドを合成し、開環重合により高分子量のポリ乳酸を得る方法、乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状二量体 (例えば、ラクタイドやグリコライドと ϵ -カプロラクトン) を触媒の存在下で開環重合する方法などを採用できる。

15

また、ポリ乳酸の性質を損なわない程度に、乳酸以外の他のヒドロキシカルボン酸、脂肪族多価アルコール、脂肪族多塩基酸等を共重合しても構わない。更に、分子量増大を目的にして、少量の鎖延長剤 (例えばジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物等) を使用できる。

20 ポリ乳酸の重量平均分子量 (Mw) は、1万~100万程度が好ましく、3万~60万程度がより好ましく、5万~40万程度が更に好ましい。重量平均分子量 (Mw) が前記範囲であれば、機械的強度が十分であり、かつ加工性に優れる。

25

ポリ乳酸の具体例として、株式会社島津製作所製「LACTY」、三井化学株式会社製「レイシア」、ユニチカ株式会社製「テラマック」、三菱樹脂株式会社製「エコロジー」、大日本インキ化学工業株式会社製「CPLA (仮称)」、Cargill 11-Dow社 (米) 製「eco-PLA」、カネボウ合繊株式会社「ラクトロン」等が挙げられる。

<脂肪族ポリエステル (A2)>

脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを主成分として合成される脂肪族ポリ

エステル（A 2）は、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを種々組み合わせて製造されるポリエステルであって、生分解性を有するものであれば、特に限定されない。

脂肪族ポリエステル（A 2）の原料のうちの1つである脂肪族二価アルコール
5 の具体例としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール等が挙げられる。
10 これらの中では、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオールが好ましく、1, 4-ブタンジオールがさらに好ましい。脂肪族二価アルコールは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

脂肪族ポリエステル（A 2）の他方の原料である脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、例えばコハク酸、蔞酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリ
15 ン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。これらの中では、コハク酸、アジピン酸が好ましい。脂肪族ジカルボン酸は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

脂肪族ポリエステル（A 2）は、柔軟性等の樹脂の諸物性や生分解性を損なわない範囲内で、脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールの他に、脂肪族ヒドロキ
20 シカルボン酸のような第三成分を重合成分として使用して合成されたものであってもよい。

重合可能な脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、例えば乳酸、グリ
コール酸、ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。これらに光学異
25 性体が存在する場合は、D体、L体、またはラセミ体のいずれでもよい。さらに脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状エステル、例えば、 ϵ -カプロラクトン等も使用できる。重合可能な脂肪族ヒドロキシカルボン酸は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

脂肪族ポリエステル（A 2）の製造方法としては、これらを直接重合して高分

子量物を得る直接重合法と、オリゴマー程度に重合した後、鎖延長剤等で高分子量物を得る間接重合法との双方を採用できる。詳しくは、直接重合法においては、通常原料化合物中に含まれる水分または重合中に発生する水分等を除去しながら高分子量物を得る。また、間接重合法には、原料化合物を選択してオリゴマー程度にまで重合した後、分子量増大を目的として、少量の鎖延長剤（例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物）を使用して高分子量化する方法、及び、カーボネート化合物を用いて高分子量脂肪族ポリエステルカーボネートを得る方法等がある。本発明においては、これらのいずれの方法も使用できる。

脂肪族ポリエステル（A2）は、テレフタル酸、カーボネート等を共縮合した変性脂肪族ポリエステルであってもよい。

テレフタル酸を共縮合した変性脂肪族ポリエステルの具体例として、BASF社製「ECOFLEX」、EASTMAN CHEMICALS社製「EASTAR BIO」、DuPONT社製「BIOMAX」等が挙げられ、カーボネートを共縮合した例として三菱瓦斯化学株式会社製「ユーベック」等が挙げられる。

脂肪族ポリエステル（A2）としては、具体的には、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリエチレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート、ポリヘキサメチレンオキサレート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケート、ポリヘキサメチレンセバケート等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上混合して使用できる。

すでに工業化されているために入手が容易である点及び得られるポリマーの性質（融点、生分解性）の点において、特に、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートまたはポリブチレンサクシネートアジペートが好ましく、ポリブチレンサクシネートまたはポリブチレンサクシネートアジペートがより好ましい。

ポリブチレンサクシネートの具体例としては、昭和高分子株式会社製「ビオノ

ーレ」、三菱化学社製「GS-P1a」、SKインダストリー社製「スカイグリーン」等が挙げられる。ポリブチレンサクシネートアジペートの具体例としては、昭和高分子株式会社製「ビオノーレ」等が挙げられる。ポリエチレンサクシネートの例としては、株式会社日本触媒製「ルナーレ」等が挙げられる。

- 5 本発明で使用する脂肪族ポリエステル(A2)の重量平均分子量は、実用上充分な機械物性を示すものであれば特に制限されないが、一般的には、重量平均分子量で、1～100万程度が好ましく、3～50万程度がより好ましく、5～30万程度がさらにより好ましい。前記分子量の範囲であれば、機械的強度が十分であるとともに、成形加工性に優れすなわち取り扱いが容易である。
- 10 また、脂肪族ポリエステル(A2)の融点は70～200℃程度、特に80～160℃程度であるのが好ましい。前記融点の範囲であれば、耐熱性が良好で、かつ構造的に製造が容易である。

<ターポリマー(A3)>

- 15 本発明の脂肪族ポリエステル樹脂としては、前述したように、ヒドロキシカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとのターポリマー(A3)も使用できる。

- 20 ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールとしては、特に限定されず、例えばポリマー(A1)及び(A2)の原料として例示したものを使用できる。ヒドロキシカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの好ましい組み合わせとしては、乳酸／コハク酸／エチレングリコール、乳酸／コハク酸／1,4-ブタンジオール、乳酸／アジピン酸／エチレングリコール、乳酸／アジピン酸／1,4-ブタンジオール等の組み合わせが挙げられる。

ターポリマー(A3)の重量平均分子量は、実用上充分な機械物性を示すものであれば特に制限されない。

25 <脂肪族・芳香族ポリエステル(A4)>

前述したように、本発明において脂肪族ポリエステル樹脂(A)には、脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとのポリエステルも含まれる。

脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールとしては、特に限定されず、例えばポ

リマー（A 2）について例示したものを使用できる。また、芳香族ジカルボン酸としては、特に限定されず、（オルソ）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの公知のものを使用できる。

- 脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの好ましい組み合わせとしてはコハク酸／テレフタル酸／ブタンジオール、コハク酸／テレフタル酸／エチレングリコール、コハク酸／イソフタル酸／ブタンジオール、コハク酸／イソフタル酸／エチレングリコール、アジピン酸／テレフタル酸／ブタンジオール、アジピン酸／テレフタル酸／エチレングリコール、アジピン酸／イソフタル酸／ブタンジオール、アジピン酸／イソフタル酸／エチレングリコール等の組み合わせが挙げられる。特に、アジピン酸／テレフタル酸／ブタンジオールの組み合わせが好ましい。

脂肪族ジカルボン酸／芳香族ジカルボン酸の共重合比率は、モル比で、通常 1／0.02～1／5 程度、特に 1／0.05～1／2 程度であることが好ましい。

- 脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとのポリエステル（A 4）の具体例としては、BASF 社製「ECOFLEX」、EASTMAN CHEMICALS 社製「EASTAR BIO」、DuPONT 社製「BIOMAX」等が挙げられる。

ポリエステル（A 4）の重量平均分子量は、実用上十分な機械物性を示すものであれば特に制限されない。

20 混合基エステル可塑剤（B）

混合基エステル可塑剤（B）としては、前述した本発明の混合基エステルからなる可塑剤を使用できる。

- 混合基エステル可塑剤の添加量は、脂肪族ポリエステル樹脂（A）100 重量部に対して、通常 3～50 重量部程度、特に 5～40 重量部程度、さらに特に 8～30 重量部程度とするのが好ましい。前記添加量の範囲であれば、十分な可塑化効果が得られるとともに、可塑剤のブリードアウトが生じ難い又は生じない。

その他の成分

本発明の生分解性樹脂組成物には、必要に応じて、生分解性樹脂組成物に通常添加されるその他の成分を、本発明の効果を損なわない範囲で添加することがで

- きる。このような成分として、例えば改質剤、結晶核剤、香料、抗菌剤、顔料、染料、耐熱材、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、耐電防止剤、安定剤、充填剤、強化剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、その他の可塑剤、その他の重合体（例えば
- 5 テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド等の熱可塑性樹脂）、木粉、でんぷん等が挙げられる。

- 本発明の混合基エステルは、可塑剤として単独で使用するだけでも十分な性能が得られるが、他の可塑剤との併用も可能である。他の可塑剤としては、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂の可塑剤として公知の可塑剤を、制限なく使用できる。
- 10 このような公知の可塑剤として、二塩基酸エステル、クエン酸エステル、ポリアルキレングリコールジエステル、多価アルコールエステル、ポリエステル可塑剤またはポリエーテルエステル可塑剤等が挙げられる。

製造方法

- 可塑剤（B）は、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂（A）の重合原料に添加してもよく、ポリエステル樹脂（A）の重合工程中に混合してもよく、ポリエステル樹脂（A）の重合後に混合してもよい。但し、重合原料に添加したり重合工程中に添加する場合には、可塑剤（B）が、エステル交換反応によりポリエステル樹脂（A）と共重合したり、可塑剤が分解したりする場合があります、所望の可塑効果を正確に実現できない可能性がある。従って、可塑剤（B）を、ポリエステル樹脂（A）の重合後であって、成型前または成型工程中に混合するのが好ましい。
- 15 20

- ポリエステル樹脂（A）と混合基エステル可塑剤（B）の混合方法や混合装置は、特に限定されず、公知の方法を採用できる。特に、連続的に処理できるものが工業的には有利で好ましい。例えば、ポリエステル樹脂（A）と可塑剤（B）とを所定比率で混合し、そのまま押出成型機のホッパー内に投入し、熔融させ、
- 25 直ちに成形することができる。また、例えばポリエステル樹脂（A）と可塑剤（B）とを熔融混合した後、一旦ペレット化し、その後で必要に応じて熔融成形することもできる。ポリエステル樹脂（A）と混合基エステル可塑剤（B）とを均一に混合させるためには一旦ペレット化する後者の方法が好ましい。

これらの熔融混合法の場合は、ポリマーの劣化、変質を実質的に防ぐことが望

ましく、そのためにはできるだけ低温で短時間内に混合することが好ましい。熔融押出温度は、使用する樹脂の融点及び樹脂（A）と可塑剤（B）との混合比率等を考慮して適宜選択すればよいが、通常100～250℃程度とすればよい。

(III)生分解性脂肪族ポリエステル樹脂の可塑化方法

- 5 本発明の生分解性脂肪族ポリエステル樹脂の可塑化方法は、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂に上記一般式（1）で表される化合物、又は、上記一般式（3）で表される化合物を添加する方法である。生分解性脂肪族ポリエステル樹脂としては、前述した生分解性脂肪族ポリエステル樹脂（A）を使用できる。

- 10 混合基エステルの添加量は、脂肪族ポリエステル樹脂（A）100重量部に対して、通常3～50重量部程度、特に5～40重量部程度、さらに特に8～30重量部程度とするのが好ましい。前記添加量の範囲であれば、十分な可塑化効果が得られるとともに、可塑剤のブリードアウトが生じ難い又は生じない。

実施例

- 15 以下、本発明を実施例及び比較例並びに試験例を挙げて、さらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

1. 成分

本実施例及び比較例では、以下に示す成分を使用した。

1) 脂肪族ポリエステル樹脂（A）

- 20 ポリ乳酸：株式会社島津製作所製「LACTY9030」

（ヒドロキシカルボン酸のポリマー（A1））

脂肪族ポリエステル：昭和高分子株式会社製「ビオノーレ#3020」

（脂肪族ポリエステル（A2））

2) 混合基エステル可塑剤（B）

- 25 メチルジグリコールブチルジグリコールアジペート：混合基エステル1
ベンジルブチルジグリコールアジペート：混合基エステル2
ベンジルメチルジグリコールアジペート：混合基エステル3
エトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート：混合基エステル4

3) 単一基エステル可塑剤（比較例で使用）

ビス（ブチルジグリコール）アジペート：単一基エステル1

大八化学工業株式会社製 商品名「BXA」

ビス（メチルジグリコール）アジペート：単一基エステル2

大八化学工業株式会社製 商品名「MXA」

5 ジベンジルアジペート：単一基エステル3

トリエトキシカルボニルメチルサイトレート：単一基エステル4

トリブチルサイトレート（TBC）：単一基エステル5

2. 合成例

合成例1（混合基エステル1の合成）

- 10 攪拌機、温度計、水分け装置及び還流管を備えた1リットルの四つ口フラスコに、アジピン酸146.0g（1.0モル）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル120.0g（1.0モル）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル178.2g（1.1モル）、パラトルエンスルホン酸1.9gおよびトルエン120.0gを充填した。この混合溶液を常圧下で攪拌しながら118℃まで30分かけて加熱昇温した。同温度（118℃）で還流が始まったが、エステルの生成に伴って還流開始後6時間で温度が145℃まで上昇し、反応回収水37.3g（2.1モル）が回収され、これ以上の水の生成が認められなかったため反応を終了した。反応終了後、反応生成物を60℃まで冷却し、同温度（60℃）で、反応生成物の酸価に対して2倍となる炭酸ナトリウム（合成例1では2.4g）と水120.0gを添加し中和を行った。更に、有機層を120.0gの水で洗浄した後、120℃になるまで加熱し、約4kPaに到達するまでトルエンを回収し、引き続いて同減圧下120℃で水蒸気蒸留を1時間行い、反応生成物から低沸点の成分を除去し、無色透明の液体380.5gを得た。収率は96.9%で、生成物の酸価は0.09（mg KOH/g）であった。
- 25 生成物について以下の条件でガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、目的物であるメチルジグリコールブチルジグリコールアジペートの純度は面積比で51.1%であった。ガスクロマトグラフィー分析の結果を図1に示す。図1中矢印で示したのがメチルジグリコールブチルジグリコールアジペートによるピークである。

<ガスクロマトグラフィー条件>

装置名 : 島津製作所製 GC-17A

カラム : DB-1 (J&W製: 100%Dimethylpolysiloxane)

0.32mm ϕ \times 30m, 膜厚0.25 μ m

5 検出器 : FID

キャリアガス : He

合成例 2 (混合基エステル 2 の合成)

アルコールの原料として、ベンジルアルコール 108.0 g (1.0 モル) およびジエチレングリコールモノブチルエーテル 166.3 g (1.03 モル) を用いること以外は合成例 1 と同様にして、無色透明の液体 369.5 g を得た。収率は 97.1 % で、生成物の酸価は 0.08 (mg KOH/g) であった。

生成物について合成例 1 と同様の条件でガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、目的物であるベンジルブチルジグリコールアジペートの純度は面積比で 47.1 % であった。ガスクロマトグラフィー分析の結果を図 2 に示す。図 2 中矢印で示したのがベンジルブチルジグリコールアジペートによるピークである。

合成例 3 (混合基エステル 3 の合成)

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 178.2 g (1.1 モル) の代わりにベンジルアルコール 114.9 g (1.06 モル) を用いること以外は合成例 1 と同様にして、無色透明の液体 323.0 g を得た。収率は 85.0 % で、生成物の酸価は 0.09 (mg KOH/g) であった。

生成物について合成例 1 と同様の条件でガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、目的物であるベンジルメチルジグリコールアジペートの純度は面積比で 48.1 % であった。ガスクロマトグラフィー分析の結果を図 3 に示す。図 3 中矢印で示したのがベンジルメチルジグリコールアジペートによるピークである。

25 合成例 4 (混合基エステル 4 の合成)

攪拌機、温度計、還流管を備えた 1 リットルの四つ口フラスコに、クエン酸 (無水和物) 192.0 g (1.0 モル)、ブタノール 148.0 g (2.0 モル) を仕込み、この混合溶液を常圧下で攪拌しながら 110 $^{\circ}$ C まで 30 分かけて加熱昇温した。反応温度 115 $^{\circ}$ C まで 6 時間で反応させた。反応生成物を 60 $^{\circ}$ C まで冷

- 却し、同温度（60℃）で、反応生成物の酸価に対して2倍となる炭酸ナトリウム80.0gと水170.0gの混合溶液をゆっくりと追加し中和を行った。その後常圧下で脱水を行い、水100.0gを回収した。引き続き、水分け装置を取り付け、モノクロル酢酸エチル147.0g（1.2モル）、トリエチルアミン1.0g及びトルエン100.0gを仕込み、約67kPaの減圧下で攪拌しながら110℃まで30分で昇温した。反応開始後10時間で水124.0gを回収し反応を終了した。反応終了後、反応生成物を40℃まで冷却し、1%塩酸水溶液340.0gを添加し、副生した塩化ナトリウム及びトリエチルアミンの4級アンモニウム塩を除去した。次に有機層を酸価に対して2倍の炭酸ナトリウム5.0gと水340.0gを添加し中和を行った。更に、有機層を340.0gの水で洗浄した後、120℃になるまで加熱し、約4kPaに到達するまでトルエンを回収し、引き続いて同減圧下120℃で水蒸気蒸留を1時間行い、反応生成物から低沸点の成分を除去し、赤黄色透明の液体270.0gを得た。収率は69.1%で、生成物の酸価は0.025（mg KOH/g）であった。
- 15 生成物について合成例1と同様の条件でガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、目的物であるエトキシカルボニルメチルジブチルサイトレートの純度は面積比で62.5%であった。ガスクロマトグラフィー分析の結果を図4に示す。図4中矢印で示したのがエトキシカルボニルメチルジブチルサイトレートによるピークである。
- 20 合成参考例1（単一基エステル3の合成）
- 攪拌機、温度計、水分け装置及び還流管を備えた1リットルの四つ口フラスコに、アジピン酸146.0g（1.0モル）、ペンジルアルコール237.6g（2.2モル）、パラトルエンスルホン酸1.9gおよびトルエン100.0gを仕込み、約67kPaの減圧下で攪拌しながら20分かけて95℃まで加熱昇温した。同
- 25 温度（95℃）で還流が始まったが、エステルの生成に伴って還流開始後6時間で温度が125℃まで上昇し、反応回収水36.0g（2.0モル）が回収され、これ以上の水の生成が認められなかったため反応を終了した。反応終了後は合成例1と同様にして、無色透明の液体319.2gを得た。収率は97.8%で、生成物の酸価は0.09（mg KOH/g）であった。

合成参考例 2 (単一基エステル 4 の合成)

5 攪拌機、温度計、水分装置および還流管を備えた 1 リットルの四つ口フラスコに、クエン酸 3 ナトリウム 2 水和物 294.1 g (1.0 モル)、モノクロル酢酸エチル 404.3 g (3.3 モル)、トリエチルアミン 0.3 g およびトルエン 77.5 g を仕込み、約 53 kPa の真空状態で攪拌しながら 30 分かけて 110℃ まで加熱昇温した。同温度 (110℃) でトルエンが環流し始めて安定したところで、トリエチルアミン 11.8 g を 10 時間で追加した。反応開始後 16 時間でクエン酸 3 ナトリウム 2 水和物の結晶水 36.0 g (2.0 モル) が回収され、これ以上の水の生成が認められなかったため、1 時間の熟成を行った後に反応を終了した。反応終了後、40℃ まで冷却し、1% 塩酸水溶液 560.0 g を添加し、副生した塩化ナトリウム及びトリエチルアミンの 4 級アンモニウム塩を除去した。次に有機層に酸価に対して 2 倍の炭酸ナトリウム 14.2 g と水 185.0 g を添加し中和を行った。更に、有機層を 185.0 g の水で洗浄した後、120℃ になるまで加熱し、約 5 kPa に到達するまでトルエンを回収し、引き続いて同減圧下で水蒸気蒸留を 1 時間行い、反応生成物から低沸点の成分を除去し、赤黄色透明の液体 412.4 g を得た。収率は 91.5% で、生成物の酸価は 0.126 (mg KOH/g) であった。

合成参考例 3 (単一基エステル 5 の合成)

20 攪拌機、温度計、冷却管および留出分回収用の受器を備えた 1 リットルの四つ口フラスコに、クエン酸 (無水和物) 192.0 g (1.0 モル)、ブタノール 267.0 g (3.6 モル) および硫酸 1.9 g を充填し、この混合溶液を常圧下で攪拌しながら 95℃ まで 20 分かけて加熱昇温した。受器にエステル反応によって副生する水およびブタノールを回収しながら反応温度 105℃ まで 3 時間攪拌し、引き続き、受器にエステル反応によって副生する水およびブタノールを回収しながら反応温度 101~143℃ でブタノール 222.0 g (3.0 モル) を 3 時間で追加し反応を完結させた。反応終了後、反応生成物を 60℃ まで冷却し、同温度 (60℃) で、反応生成物の酸価に対して 2 倍となる炭酸ナトリウム 2.0 g と水 120.0 g を添加し中和を行った。更に、有機層を 120.0 g の水で洗浄した後、120℃ になるまで加熱し、約 4 kPa に到達するまで過剰のブタ

ノールを回収し、引き続いて同減圧下120℃で水蒸気蒸留を1時間行い、反応生成物から低沸点の成分を除去し、無色透明の液体329.0gを得た。収率は94.1%で、生成物の酸価は0.025 (mg KOH/g) であった。

3. 評価方法

5 1) 試験片の作成

①ポリ乳酸

ポリ乳酸100重量部に対して可塑剤15重量部、20重量部または30重量部添加し、ロール温度160～165℃で10分間ロール練りしてシートを作成後、圧縮成型機（加熱：155℃×150Kg/cm²×3分、冷却50Kg/cm²×3分）にて厚さ0.5mmのシートを作成した。さらに、このシートを用いて幅25mm、長さ115mmの短冊形のダンベル試験片（JIS K7127/5：試験片タイプ5）を作成した。

②脂肪族ポリエステル

ロール温度を95～100℃、圧縮成型機での加熱温度を95℃にした以外は、ポリ乳酸の場合と同様にした。

2) ブリードテスト

3cm×4cmの試験片をフィルムより切り抜き、恒温乾燥後中で80℃×24時間エージングを行った。その後、試験片表面の状態を目視で確認し、評価を行った。以下の基準でブリード性を評価した。

20 ○：可塑剤のブリードなし

△：可塑剤のブリード少しあり

×：可塑剤のブリードあり

3) 耐水性テスト

25 3cm×4cmの試験片をフィルムより切り抜き、重量を測定して、室温で48時間水中に浸漬した。その後、試験片を取り出して付着水を十分に拭き取り、シリカゲル入りのデシケーターで12時間乾燥後に重量を測定し、重量減量率(%)より、以下の基準で耐水性を評価した。

○：重量増減0.50%未満

△：重量増減0.50～1.0%未満

×：重量増減1.0%以上

4) 引張試験

JIS K7127に準じて引張弾性率(kgf/cm²)及び引張伸び(%)の測定を行った。

- 5 ダンベル幅：6.85mm
フィルム厚さ：0.55±0.1mm
ロードセル：50kg
チャック間距離：50mm
テストスピード：5mm/分(ポリ乳酸)
10 300mm/分(ビオノーレ)

試験片タイプ：5

4. 試験片の作製例及び評価結果

1) ポリ乳酸

実施例1 (ポリ乳酸)

- 15 脂肪族ポリエステル樹脂(A)として島津製作所製のポリ乳酸「LACTY9030」100重量部に対して、混合基エステル可塑剤(B)として混合基エステル1を20重量部を使用して前記説明した方法により試験片を作製した。

実施例2 (ポリ乳酸)

- 20 実施例1において、混合基エステル1に代えて混合基エステル2を使用した他は実施例1と同様にして試験片を作製した。

実施例3 (ポリ乳酸)

実施例1において、混合基エステル1に代えて混合基エステル3を使用した他は実施例1と同様にして試験片を作製した。

実施例4 (ポリ乳酸)

- 25 混合基エステル可塑剤(B)として混合基エステル4を30重量部使用した他は実施例1と同様にして試験片を作製した。

比較例1

可塑剤を使用しない他は実施例1と同様にして試験片を作製した。

比較例2～6

可塑剤として混合基エステル 1 に代えて、単一基エステル 1 ～ 5 を 20 重量部使用した他は実施例 1 と同様にして試験片を作製した。

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 4 の組成及び試験結果を以下の表 1 に示し、実施例 4 及び比較例 1、5、6 の組成及び試験結果を以下の表 2 に示す。

5 表 1

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
組 成 部	(A)樹脂成分	ポリ 乳酸	100	100	100	100	100	100	100
	(B)可塑剤 成分	混 合 基 1	20	—	—	—	—	—	—
		混 合 基 2	—	20	—	—	—	—	—
		混 合 基 3	—	—	20	—	—	—	—
		単 一 基 1	—	—	—	—	20	—	—
		単 一 基 2	—	—	—	—	—	20	—
		単 一 基 3	—	—	—	—	—	—	20
物 性	ブリード性		○	○	○	—	×	○	△
	耐水性		○	○	○	—	×	×	○
	引 張 弾 性 率	Kgf/cm ²	278	456	5733	24820	4926	1817	3557
	伸び率	%	>300	>300	275	3	16	23	200

(混合基；混合基エステル、単一基； 単一基エステル)

表 1 から明らかなように、可塑剤として単一基エステルを使用した比較例 2、比較例 3 及び比較例 4 の試験片では、ブリード性及び耐水性の双方を満足するこ

とはできなかった。また、引張弾性率が大きく伸び率が小さく、すなわち可塑化効果が悪かった。

- これに対して、混合基エステル可塑剤（B）としてメチルジグリコールブチルジグリコールアジペート（混合基エステル1）及びベンジルブチルジグリコールアジペート（混合基エステル2）を使用した実施例1及び2の各試験片は、ブリード性及び耐水性の双方が優れていた。また、引張弾性率が小さく伸び率が大きく、すなわち優れた可塑化効果を示した。この結果は、可塑剤としてビス（ブチルジグリコール）アジペート（単一基エステル1）を使用した比較例2、可塑剤としてビス（メチルジグリコール）アジペート（単一基エステル2）を使用した比較例3、可塑剤としてジベンジルアジペート（単一基エステル3）を使用した比較例4に比べて優れた結果であった。

- 混合基エステル可塑剤（B）としてベンジルメチルジグリコールアジペート（混合基エステル3）を使用した実施例3の試験片は、ブリード性、耐水性および伸び率のいずれについても優れていた。この結果は、可塑剤としてビス（メチルジグリコール）アジペート（単一基エステル2）を使用した比較例3、可塑剤としてジベンジルアジペート（単一基エステル3）を使用した比較例4に比べて優れた結果であった。

表2

			実施例 4	比較例 1	比較例 5	比較例 6
組成部	(A)樹脂成分	ポリ乳酸	100	100	100	100
	(B)可塑剤成分	混合基4	30	—	—	—
		単一基4	—	—	20	—
		単一基5	—	—	—	20
物性	ブリード性		○	—	○	×
	耐水性		○	—	○	○
	引張弾性率	kgf/cm ²	28	24820	9257	5274
	伸び率	%	300	3	200	100

（混合基；混合基エステル、単一基；単一基エステル）

表2から明らかなように、可塑剤として単一基エステル4を用いた比較例5の試験片では、引張弾性率が大きく伸び率がやや小さく、すなわち可塑化効果が劣っていた。また、可塑剤として単一基エステル5を用いた比較例6の試験片では、ブリード性が悪く、また引張弾性率が大きく伸び率が小さく、すなわち可塑化効果

5 結果が劣っていた。

これに対して、混合基エステル可塑剤（B）としてエトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート（混合基エステル4）を使用した実施例4の試験片では、ブリード性及び耐水性の双方に優れ、また引張弾性率が小さく伸び率が大きく、すなわち優れた可塑化効果を示した。

10 2) 脂肪族ポリエステル（A2）

実施例5（脂肪族ポリエステル）

脂肪族ポリエステル（A）として昭和高分子株式会社製の脂肪族ポリエステル「ピオノーレ#3020」100重量部に対して、混合基エステル可塑剤（B）として混合基エステル2を15重量部を使用して、前記説明した方法により試験

15 片を作製した。

実施例6（脂肪族ポリエステル）

実施例5において、混合基エステル2に代えて混合基エステル3を使用した他は、実施例5と同様にして試験片を作製した。

実施例7（脂肪族ポリエステル）

20 実施例5において、混合基エステル2に代えて混合基エステル4を30重量部使用した他は、実施例5と同様にして試験片を作製した。

比較例7（脂肪族ポリエステル）

実施例5において、可塑剤を使用しなかった他は、実施例5と同様にして試験片を作製した。

25 比較例8（脂肪族ポリエステル）

実施例5において、混合基エステル2に代えて単一基エステル1を使用した他は、実施例5と同様にして試験片を作製した。

比較例9（脂肪族ポリエステル）

実施例5において、混合基エステル2に代えて単一基エステル2を20重量部

使用した他は、実施例 5 と同様にして試験片を作製した。

比較例 1 0（脂肪族ポリエステル）

実施例 5 において、混合基エステル 2 に代えて単一基エステル 3 を使用した他は、実施例 5 と同様にして試験片を作製した。

5 比較例 1 1（脂肪族ポリエステル）

実施例 5 において、混合基エステル 2 に代えて単一基エステル 4 を 3 0 重量部使用した他は、実施例 5 と同様にして試験片を作製した。

比較例 1 2（脂肪族ポリエステル）

10 実施例 5 において、混合基エステル 2 に代えて単一基エステル 5 を使用した他は、実施例 5 と同様にして試験片を作製した。

実施例 5、6 及び比較例 7 ～ 1 0 の組成及び試験結果を以下の表 3 に示し、実施例 7 及び比較例 7、1 1、1 2 の組成及び試験結果を以下の表 4 に示す。

表 3

			実施例 5	実施例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 1 0
組 成 ／ 部 物 性	(A)樹脂成分	ポリエステル	100	100	100	100	100	100
	(B)可塑剤 成分	混合基 2	15	—	—	—	—	—
		混合基 3	—	15	—	—	—	—
		単一基 1	—	—	—	15	—	—
		単一基 2	—	—	—	—	20	—
		単一基 3	—	—	—	—	—	15
物 性	ブリード性		○	○	—	△	○	△
	耐水性		○	△	—	×	×	○
	引張弾性率	kgf/cm ²	1754	1829	3640	1933	1914	1895
	伸び率	%	250	250	200	300	280	250

（混合基；混合基エステル、単一基；単一基エステル）

15 表 3 から明らかなように、可塑剤としてビス（ブチルジグリコール）アジペート（単一基エステル 1）を用いた比較例 8 の試験片、可塑剤としてビス（メチルジグリコール）アジペート（単一基エステル 2）を使用した比較例 9 の試験片、

及び、ジペンジルアルコール（単一基エステル 3）を用いた比較例 10 の試験片では、ブリード性及び耐水性の双方を満足することはできなかった。

これに対して混合基エステル可塑剤（B）としてベンジルブチルジグリコールアジペート（混合基エステル 2）を用いた実施例 5 の試験片では、ブリード性及び耐水性の双方に優れていた。特に、比較例 8 及び 10 の各試験片に比べてブリード性に優れていた。

また、混合基エステル可塑剤（B）としてベンジルメチルジグリコールアジペートを使用した実施例 6 の試験片では、ブリード性に優れるとともに耐水性にもやや優れていた。この結果は、比較例 9 の試験片より優れ、また比較例 10 の試験片に比べてブリード性に優れていた。

表 4

			実施例 7	比較例 7	比較例 11	比較例 12
組 成 ／ 部	(A)樹脂成分	ポリエステル	100	100	100	100
	(B)可塑剤 成分	混合基 4	30	—	—	—
		単一基 4	—	—	30	—
		単一基 5	—	—	—	15
物 性	ブリード性		○	—	△	×
	耐水性		○	—	×	○
	引張弾性率	kgf/cm ²	1359	3640	1330	1879
	伸び率	%	500	200	500	500

（混合基；混合基エステル、単一基；単一基エステル）

表 4 から明らかなように、混合基エステル可塑剤（B）としてエトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート（混合基エステル 4）を使用した実施例 7 では、耐ブリード性及び耐水性の双方に優れていた。この結果は、可塑剤としてトリエトキシカルボニルメチルサイトレート（単一基エステル 4）を使用した比較例 11 の試験片及び可塑剤としてトリブチルサイトレート（単一基エステル 5）を使用した比較例 12 の試験片に比べて優れていた。また、引張弾性率が比較例 12 の試験片に比べて小さかった。

産業上の利用可能性

本発明によると、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用の可塑剤として望まれる特性を自由に設計できるエステル化合物、このようなエステルからなる生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用の可塑剤、このようなエステルを可塑剤として含有する生分解性樹脂組成物が提供される。

- また本発明によると、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用の可塑剤として使用する場合に、耐水性に優れるとともに可塑剤がブリードアウトし難い生分解性樹脂組成物を与えるエステル化合物、このようなエステルからなる生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用の可塑剤、及び、耐水性に優れるとともに可塑剤がブリードアウトし難い生分解性樹脂組成物が提供される。

従って、本発明のエステル化合物を可塑剤として用いた生分解性樹脂組成物は、フィルム、シート、包装材、成形品等の材料として好適に使用できる。

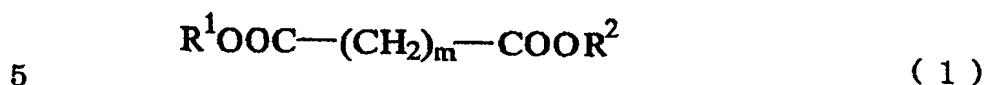
15

図面の簡単な説明

- 図 1 に示すのは、合成例 1 による生成物のガスクロマトグラムである。
図 2 に示すのは、合成例 2 による生成物のガスクロマトグラムである。
図 3 に示すのは、合成例 3 による生成物のガスクロマトグラムである。
図 4 に示すのは、合成例 4 による生成物のガスクロマトグラムである。

請求の範囲

1. 下記の一般式(1)で表されるエステル化合物。

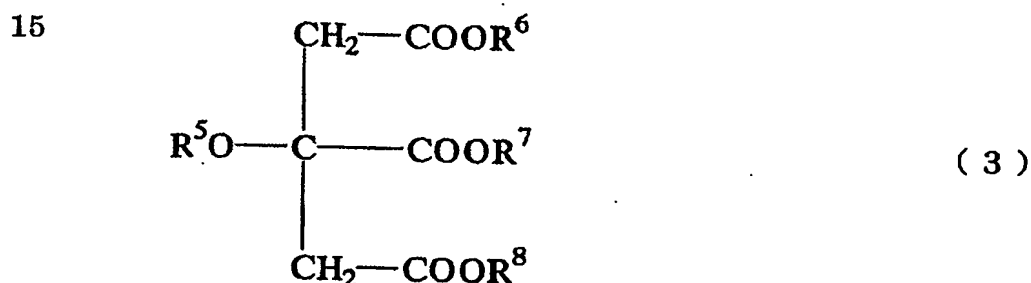


(式中、 R^1 及び R^2 は、互いに異なって、それぞれ下記の一般式(2)で表される)



10 (式中、 R^3 はC1~6のアルキレン基を示し、 R^4 はC1~10の直鎖または分岐状のアルキル基、C6~12のアリール基、C7~15のアリールアルキル基またはC7~15のアルキルアリール基を示し、 m は0~8の整数を示し、 n は0~6の整数を示す)

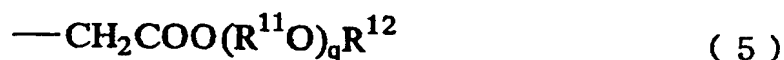
2. 下記の一般式(3)で表されるエステル化合物。



20 (式中、 R^5 はH、C1~5の脂肪族アシル基またはC6~12の芳香族アシル基を示し、 R^6 、 R^7 、 R^8 は全てが同一ではなく、それぞれ下記の一般式(4)または一般式(5)で表わされる)



25 (式中、 R^9 はC1~6のアルキレン基を示し、 R^{10} はC1~10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、C6~12のアリール基、C7~15のアリールアルキル基またはC7~15のアルキルアリール基を示し、 p は0~6の整数を示す)



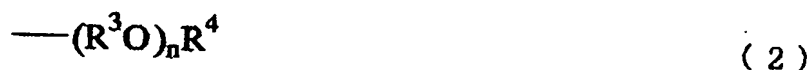
(式中、 R^{11} はC1～6のアルキレン基を示し、 R^{12} はC1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、C6～12のアリール基、C7～15のアリールアルキル基またはC7～15のアルキルアリール基を示し、 q は0～6の整数を示す)

3. 脂肪族多塩基酸と2種以上のアルコールまたはエーテルアルコールとのエステルからなる生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用可塑剤。

4. エステルが下記の一般式(1)で表される化合物である請求項3に記載の生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用可塑剤。

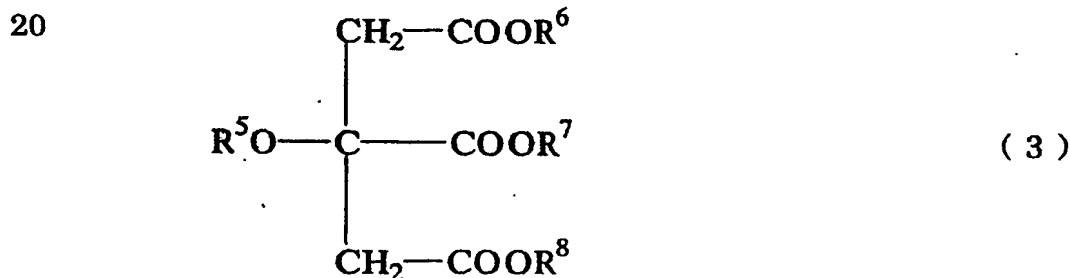


10 (式中、 R^1 及び R^2 は、互いに異なって、それぞれ下記の一般式(2)で表される)



15 (式中、 R^3 はC1～6のアルキレン基を示し、 R^4 はC1～10の直鎖または分岐状のアルキル基、C6～12のアリール基、C7～15のアリールアルキル基またはC7～15のアルキルアリール基を示し、 m は0～8の整数を示し、 n は0～6の整数を示す)

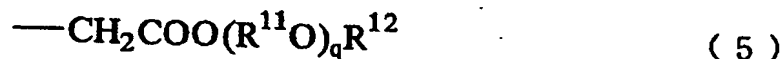
5. エステルが下記の一般式(3)で表される化合物である請求項3に記載の生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用可塑剤。



25 (式中、 R^5 はH、C1～5の脂肪族アシル基またはC6～12の芳香族アシル基を示し、 R^6 、 R^7 、 R^8 は全てが同一ではなく、それぞれ下記の一般式(4)または一般式(5)で表わされる)



(式中、 R^9 はC1～6のアルキレン基を示し、 R^{10} はC1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、C6～12のアリール基、C7～15のアリールアルキル基またはC7～15のアルキルアリール基を示し、 p は0～6の整数を示す)



5

(式中、 R^{11} はC1～6のアルキレン基を示し、 R^{12} はC1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、C6～12のアリール基、C7～15のアリールアルキル基またはC7～15のアルキルアリール基を示し、 q は0～6の整数を示す)

6. 請求項1に記載の化合物の生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用可塑剤としての使用。

10

7. 請求項2に記載の化合物の生分解性脂肪族ポリエステル樹脂用可塑剤としての使用。

15

8. (i) 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂と、(ii) 脂肪族多塩基酸と2種以上のアルコールまたはエーテルアルコールとのエステルからなる可塑剤とを含む生分解性樹脂組成物。

9. 可塑剤が下記の一般式(1)で表される化合物である請求項8に記載の生分解性樹脂組成物。



20

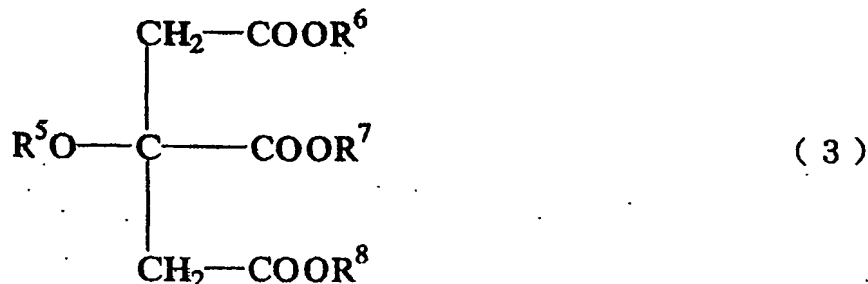
(式中、 R^1 及び R^2 は、互いに異なって、それぞれ下記の一般式(2)で表される)



25

(式中、 R^3 はC1～6のアルキレン基を示し、 R^4 はC1～10の直鎖または分岐状のアルキル基、C6～12のアリール基、C7～15のアリールアルキル基またはC7～15のアルキルアリール基を示し、 m は0～8の整数を示し、 n は0～6の整数を示す)

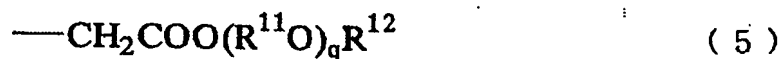
10. 可塑剤が下記の一般式(3)で表される化合物である請求項8に記載の生分解性樹脂組成物。



(式中、 R^5 はH、C1～5の脂肪族アシル基またはC6～12の芳香族アシル基を示し、 R^6 、 R^7 、 R^8 は全てが同一ではなく、それぞれ下記の一般式(4)または一般式(5)で表わされる)



(式中、 R^9 はC1～6のアルキレン基を示し、 R^{10} はC1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、C6～12のアリール基、C7～15のアリールアルキル基またはC7～15のアルキルアリール基を示し、 p は0～6の整数を示す)



(式中、 R^{11} はC1～6のアルキレン基を示し、 R^{12} はC1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、C6～12のアリール基、C7～15のアリールアルキル基またはC7～15のアルキルアリール基を示し、 q は0～6の整数を示す)

1 1. 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂が、ヒドロキシカルボン酸の縮合により得られる樹脂及び脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの縮合により得られる樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂である請求項8、9または10に記載の生分解性樹脂組成物。

1 2. 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸である請求項11に記載の樹脂組成物。

1 3. 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂が、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート又はこれらの混合物である請求項11に記載の樹脂組成物。

1 4. 下記の一般式(1)で表されるエステル化合物を生分解性脂肪族ポリエステル樹脂に添加する生分解性脂肪族ポリエステル樹脂の可塑化方法。



(式中、 R^1 及び R^2 は、互いに異なって、それぞれ下記の一般式 (2) で表される)

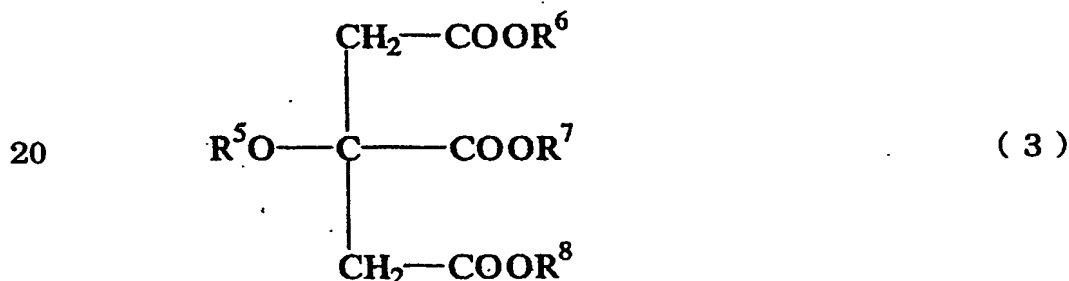


(式中、 R^3 は C1~6 のアルキレン基を示し、 R^4 は C1~10 の直鎖または分岐状のアルキル基、C6~12 のアリール基、C7~15 のアリールアルキル基または C7~15 のアルキルアリール基を示し、 m は 0~8 の整数を示し、 n は 0~6 の整数を示す)

15. 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸である請求項 14 に記載の方法。

16. 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂が、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート又はこれらの混合物である請求項 14 に記載の方法。

17. 下記の一般式 (3) で表されるエステル化合物を生分解性脂肪族ポリエステル樹脂に添加する生分解性脂肪族ポリエステルの可塑化方法。

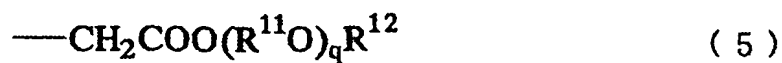


(式中、 R^5 は H、C1~5 の脂肪族アシル基または C6~12 の芳香族アシル基を示し、 R^6 、 R^7 、 R^8 は全てが同一ではなく、それぞれ下記の一般式 (4) または一般式 (5) で表わされる)



(式中、 R^9 は C1~6 のアルキレン基を示し、 R^{10} は C1~10 の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、C6~12 のアリール基、C7~15 のアリールアルキル基または C

7~15 のアルキルアリール基を示し、p は 0 ~ 6 の整数を示す)

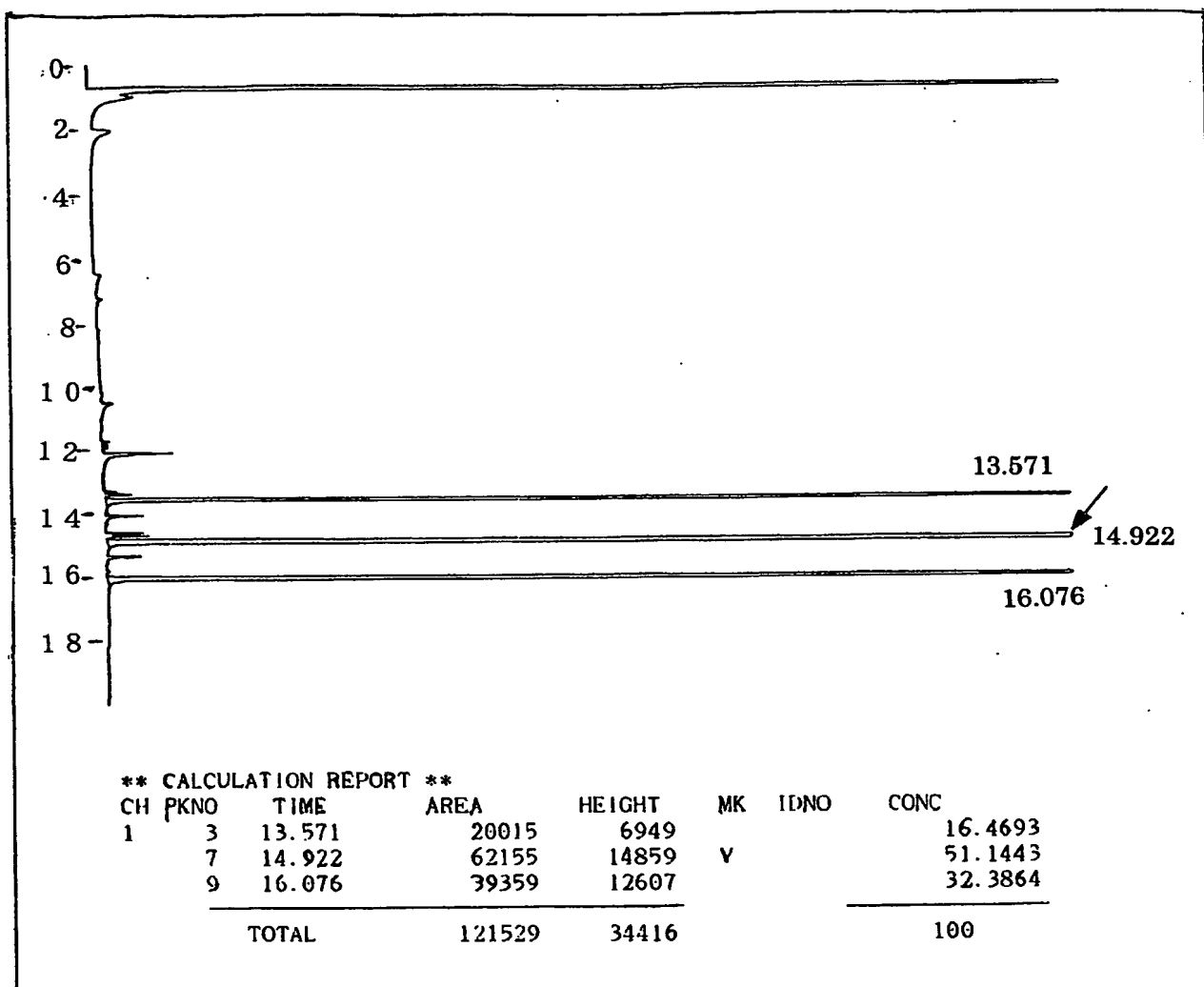


5 (式中、R¹¹はC1~6のアルキレン基を示し、R¹²はC1~10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、C6~12のアリール基、C7~15のアリールアルキル基またはC7~15のアルキルアリール基を示し、qは0~6の整数を示す)

18. 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸である請求項17に記載の方法。

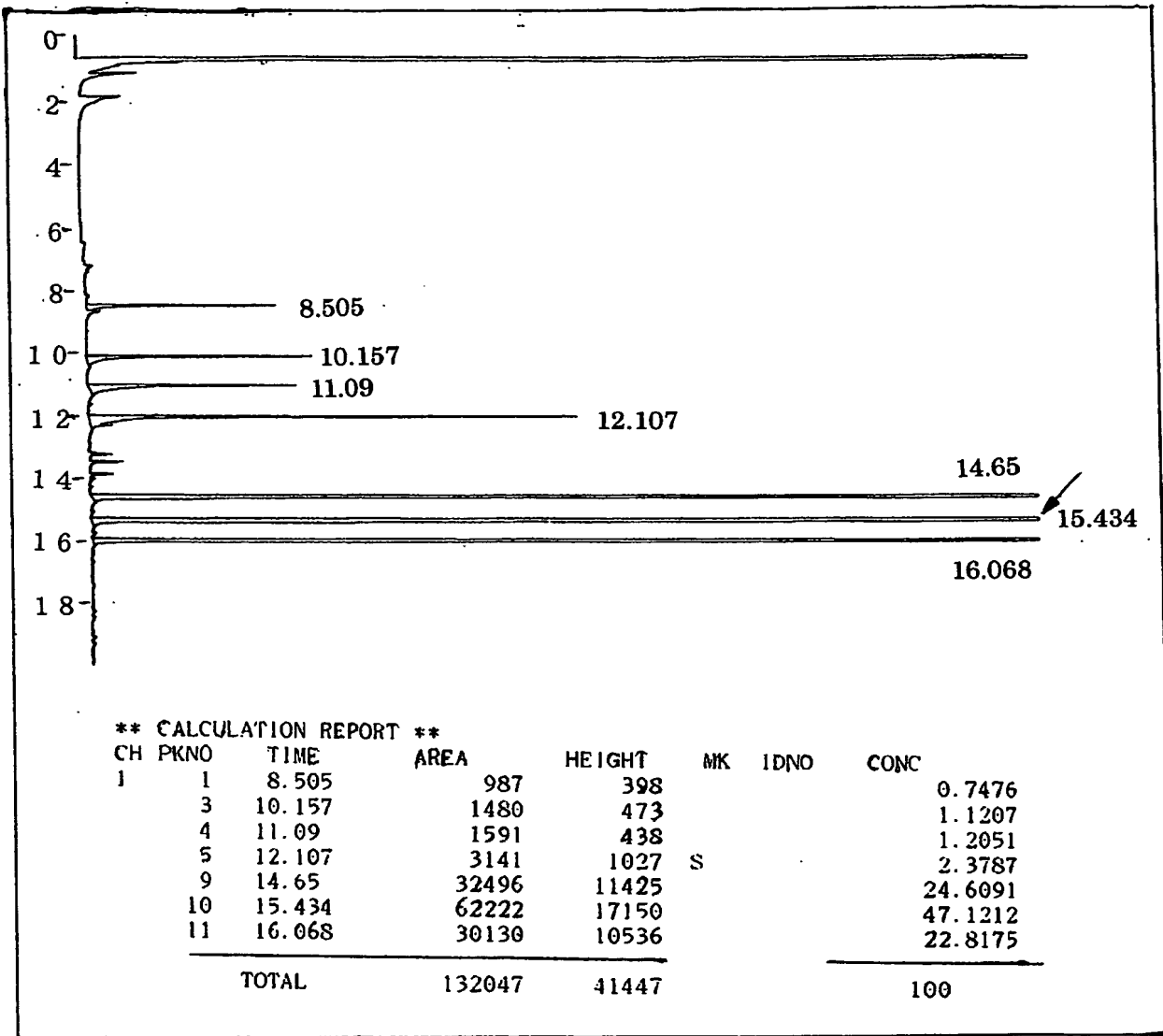
10 19. 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂が、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート又はこれらの混合物である請求項17に記載の方法。

☒ 1



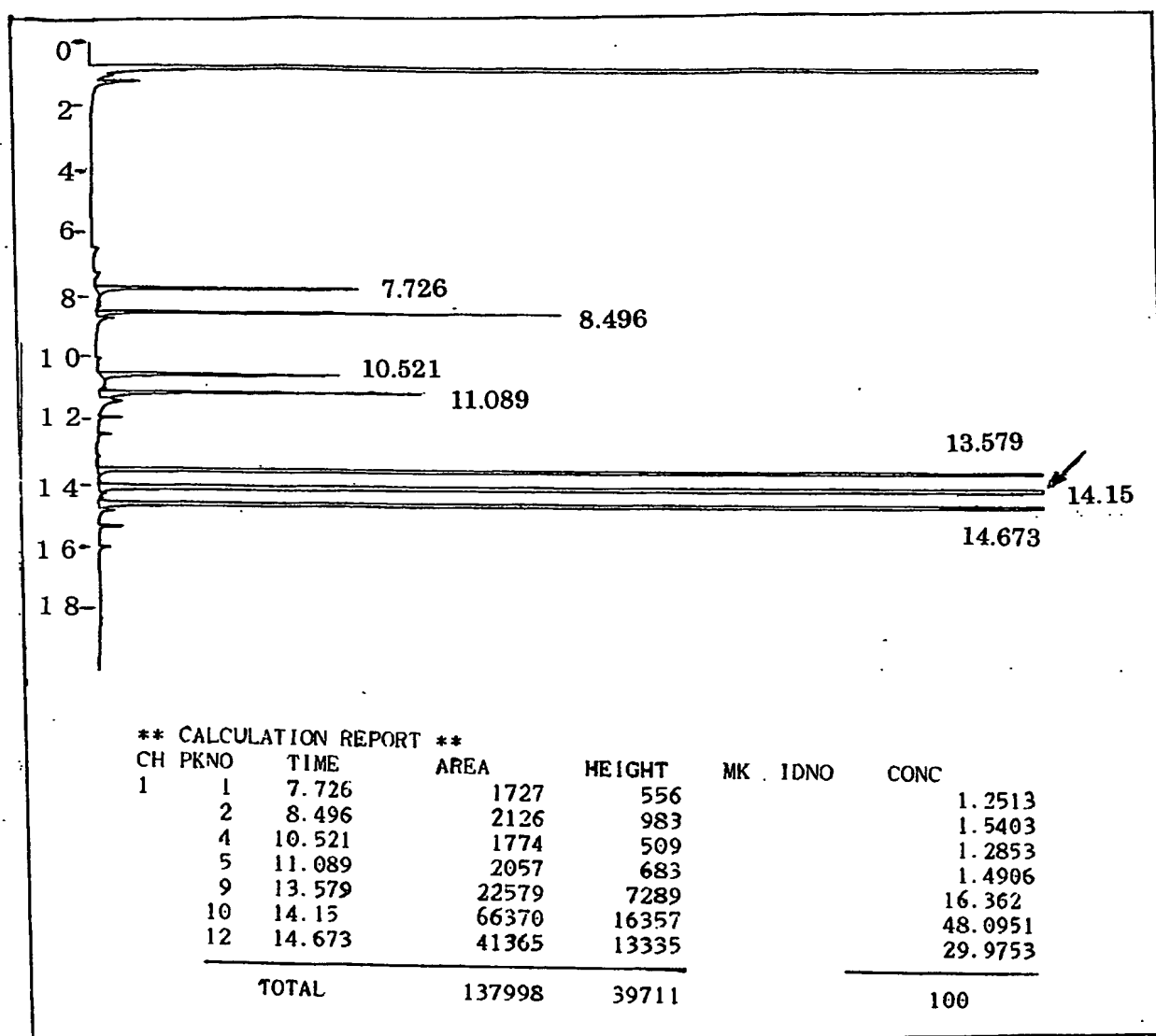
2/4

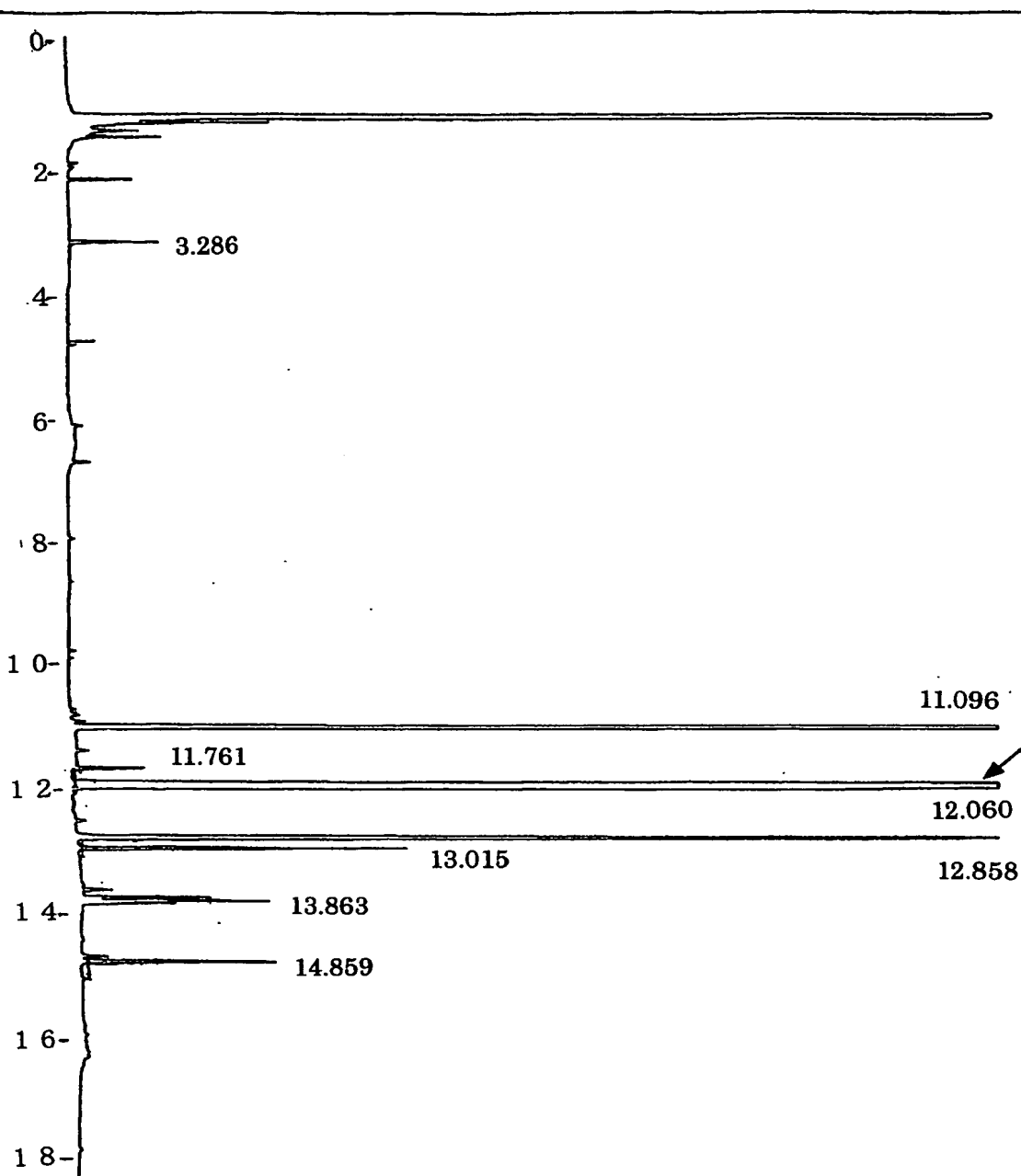
☒ 2



3/4

☒ 3.





** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC
1	1	3.286	117	95			0.2399
	2	11.096	12028	6135			24.6383
	3	11.761	139	78			0.2843
	4	12.06	30511	8659			62.5011
	5	12.858	4115	1969			8.4294
	6	13.015	645	357	V		1.3211
	7	13.863	756	203			1.5489
	8	14.775	54	26			0.1106
	9	14.859	452	212	V		0.9265

TOTAL

48816

17733

100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/04202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C69/34, 69/708, C08L67/00, C08K5/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C69/34, 69/708, C08L67/00, C08K5/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 4390594 A (Saint Gobain Vitrage), 28 June, 1983 (28.06.83), Column 1, lines 44 to 46 & JP 57-155244 A & EP 54466 A1	1 2-19
X A	EP 1153602 A1 (SHISEIDO CO., LTD.), 14 November, 2001 (14.11.01), Claims & JP 2001-240526 A & WO 01/45665 A1	1 2
X A	JP 63-199794 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 18 August, 1988 (18.08.88), Claims; examples (Family: none)	1 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 August, 2003 (27.08.03)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2003 (16.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/04202

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94/06856 A1 (BIOPAK TECHNOLOGY, LTD.), 31 March, 1994 (31.03.94), & JP 8-501584 A & US 5502158 A & EP 662103 A1	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04202

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matters of the claims are classified into the following groups.

(1) Claims 1, 4, 6, 9, and 14-16 and that part of claims 11-13 which relates to a compound of the formula (1):

a compound represented by the formula (1) and use thereof as a plasticizer

(2) Claims 2, 5, 7, 10, and 17-19 and that part of claims 11-13 which relates to a compound of the formula (3):

a compound represented by the formula (3) and use thereof as a plasticizer

(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04202

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

(3) Claims 3 and 8 and that part of claims 11-13 which relates to a compound other than those of the formulae (1) and (3):

a plasticizer other than the compounds represented by the formulae

(1) and (3)

Among these groups, there is no relationship involving any special technical feature common to these. Consequently, these groups are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

Therefore, the number of inventions disclosed in the claims of this international application is 3.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C69/34, 69/708, C08L67/00, C08K5/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C69/34, 69/708, C08L67/00, C08K5/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US 4390594 A (Saint Gobain Vitrage) 1983.06.28 & JP 57-155244 A & EP 54466 A1 第1欄44～46行	1 2-19
X A	EP 1153602 A1 (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 2001.11.14 & JP 2001-240526 A & WO 01/45665 A1 特許請求の範囲	1 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.08.03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司



4H 9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 63-199794 A (日産自動車株式会社) 1988.08.18 (ファミリーなし) 特許請求の範囲および実施例	1 2
A	WO 94/06856 A1 (BIOPAK TECHNOLOGY, LTD.) 1994.03.31 & JP 8-501584 A & US 5502158 A & EP 662103 A1	1-19

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載された発明はそれぞれ、

- | | |
|--------------------------|---|
| ①請求の範囲1, 4, 6, 9, 14-16 | 請求の範囲11-13のうち式(1)の化合物に関する部分式(1)で表される化合物およびその可塑剤用途 |
| ②請求の範囲2, 5, 7, 10, 17-19 | 請求の範囲11-13のうち式(3)の化合物に関する部分式(3)で表される化合物およびその可塑剤用途 |
| ③請求の範囲3, 8 | 請求の範囲11-13のうち式(1)(3)以外の化合物に関する部分式(1)(3)で表される化合物以外の可塑剤 |
- の群に区分され、それぞれの群の間は共通する特別な技術的特徴を含む関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第Ⅱ欄の続き

したがって、請求の範囲に記載されている国際出願の発明の数は3である。